

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-37947

(P2002-37947A)

(43) 公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 23/26		C 0 8 L 23/26	4 C 0 8 1
A 6 1 L 31/00		A 6 1 L 31/00	Z 4 H 0 1 7
C 0 8 F 8/42		C 0 8 F 8/42	4 J 0 0 2
210/18		210/18	4 J 0 3 8
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-224010(P2000-224010)

(22) 出願日 平成12年7月25日(2000.7.25)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 白 田 孝

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 川 崎 雅 昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分として含有する硬化性組成物の各種被着体に対する接着性および硬化速度と、各種ガラス、特に熱線反射ガラスに対する耐候接着性を改善すること。

【解決手段】 (A) 非共役ポリエンである一般式

[I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体、

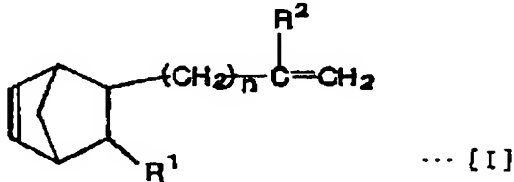
(B) シランカップリング剤、(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質、を含有する硬化性組成物。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 非共役ポリエンである下記一般式

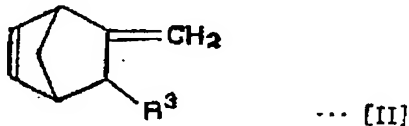
【I】または【II】で表わされる少なくとも一種の末端  
ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位  
を有し、かつ分子中に下記一般式【III】で表わされる  
加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・  
 $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム  
【化1】



【式中、nは0ないし10の整数であり、

R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基  
であり、R<sup>2</sup> は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基で  
ある】、

【化2】

【式中、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアル  
キル基である】、

【化3】

【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基で  
あり、Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、ア  
ルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、  
ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキ  
シ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加  
水分解性基であり、aは0、1または2の整数である。】、並びに (C) 空  
気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基  
を分子中に有する化合物および／または光重合性物質、  
を含有することを特徴とする硬化性組成物。【請求項2】 (B) シランカップリング剤をさらに含有  
することを特徴とする硬化性組成物。【請求項3】 Xがアルコキシル基であることを特徴とす  
る請求項1または2記載の硬化性組成物。【請求項4】 (B) 成分のシランカップリング剤が、イ  
ソシアネート基含有シランカップリング剤および／また  
はエポキシ基含有シランカップリング剤である請求項1

2

または2記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (C) 成分の空気中の酸素と反応すること  
により重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物  
が、不飽和高級脂肪酸とアルコールとのエステル化合物  
であることを特徴とする請求項1または2記載の硬化性  
組成物。10 【請求項6】 不飽和高級脂肪酸とアルコールとのエス  
テル化合物が、ヨウ素価が100以上を示す不飽和高級脂  
肪酸とアルコールとのエステル化合物であることを特徴  
とする請求項5記載の硬化性組成物。【請求項7】 ヨウ素価が100以上を示す不飽和高級脂  
肪酸とアルコールとのエステル化合物が、乾性油である  
ことを特徴とする請求項6記載の硬化性組成物。【請求項8】 乾性油が、共役系不飽和高级脂肪酸のトリ  
グリセリンエステルである乾性油であることを特徴とす  
る請求項7記載の硬化性組成物。【請求項9】 (C) 成分の光重合性物質が、アクリレー  
ト類またはメタクリレート類であることを特徴とする請  
求項1または2記載の硬化性組成物。20 【請求項10】 (A) 成分100重量部に対して、  
(B) 成分を0.1～20重量部、および (C) 成分を  
0.1～20重量部を含有することを特徴とする請求項  
2記載の硬化性組成物。【請求項11】 請求項1～10のいずれか1つに記載の  
硬化性組成物を含有することを特徴とする複層ガラス用  
シーリング材組成物。【請求項12】 (A) 下記一般式【III】で表される加水  
分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重  
結合を含まない有機重合体、【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基で  
あり、Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、ア  
ルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、  
ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキ  
シ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加  
水分解性基であり、aは0、1または2の整数である。】、並びに (C) 空  
気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基  
を分子中に有する化合物および／または光重合性物質を  
含有することを特徴とする硬化性組成物であって、  
電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジ  
ャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成  
物。【請求項13】 (B) シランカップリング剤をさらに含  
有することを特徴とする請求項12記載の硬化性組成

(3)

3

物。

【請求項14】前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項12または13に記載の硬化性組成物。

【請求項15】前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項16】前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項17】前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドICの回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項18】前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項14に記載の硬化性組成物。

【請求項19】前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項12または13に記載の硬化性組成物。

【請求項20】前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドIC用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項19に記載の硬化性組成物。

【請求項21】前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項19に記載の硬化性組成物。

【請求項22】前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅

4

用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項12または13に記載の硬化性組成物。

【請求項23】前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項12または13に記載の硬化性組成物。

【請求項24】前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項12または13に記載の硬化性組成物。

【請求項25】(A) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化5】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、並びに(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および／または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材。

【請求項26】(A) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化6】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加

5

水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、並びに(C)空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質とを含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材。

【請求項27】(A)下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化7】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、並びに(C)空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質とを含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材。

【請求項28】(A)下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化8】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、並びに(C)空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質とを含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、室温で架橋可能な組成物およびその用途に関するものである。さらに詳しく

(4)

6

は、室温での架橋速度が速く架橋ゴム成形体の生産性に優れ、しかも、耐候性、耐候接着性に優れた架橋可能な組成物およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」という。)を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体は、室温においても湿分等により反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという興味深い性質を有することが知られている。このため、複層ガラス用シーリング材や建築用弾性シーラント等に用いると有効である。

【0003】この複層ガラス用シーリング材には、プライマーを塗布しないで各種被着体に対して強固に接着すること、つまり、ノンプライマー接着性に優れることが求められている。近年では、複層ガラス用シーリング材だけでなく建築用弾性シーラント等においても、施工業者の効率を向上させる目的で、ノンプライマーで各種被着体に対して強固に接着することが求められつつある。しかし、先述の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、ノンプライマーでの接着性が不充分であった。

【0004】さらに、複層ガラス用シーリング材等のガラス周りに用いるシーリング材には、特に耐候接着性に優れることが求められるが、先述の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、耐候接着性がやや不充分であった。特に最近多く用いられる断熱性の高い熱線反射ガラスに対する耐候接着性が不十分であるという問題があった。

【0005】さらに特開平10-152584号公報には、(A)反応性ケイ素基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、(B)シランカップリング剤、

(C)空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質、を含有する硬化性組成物が開示されているが、硬化速度の面および耐候性という面において改善の余地の残るものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分とする硬化性組成物の各種被着体に対する接着性と、各種ガラス、特に熱線反射ガラスに対する耐候接着性が改善され、耐候性、硬化速度に優れた硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する、本発明は、(A)非共役ポリエンである下記一般式[I]または[II]で表わされる少なくとも一種の末端ビニル

50

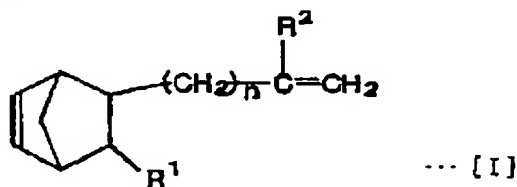
(5)

7

基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム

【0008】

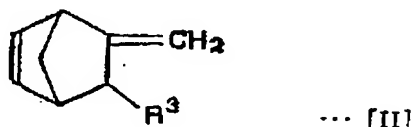
【化9】



【0009】 [式中、nは0ないし10の整数であり、 $R^1$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、 $R^2$  は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

【0010】

【化10】



【0011】 [式中、 $R^3$  は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]、

【0012】

【化11】



【0013】 [式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、aは0、1または2の整数である。]、ならびに (C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質、を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

【0014】 本発明の硬化性組成物は、さらに (B) シランカップリング剤を含有することが好ましい。本発明において前記一般式 (III) において、Xがアルコキシ基であることが望ましい。さらに本発明において (B) 成分のシランカップリング剤が、イソシアネート基含有シランカップリング剤および/またはエポキシ基含有シランカップリング剤であることが望ましく、(C) 成分の空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物が、不飽和高級脂肪酸とア

8

ルコールとのエステル化合物、特に、ヨウ素価が100以上を示す不飽和高级脂肪酸とアルコールとのエステル化合物、さらには、乾性油、特に、共役系不飽和高级脂肪酸のトリグリセリンエステルである乾性油であることが望ましく、(C) 成分の光重合性物質が、アクリレート類またはメタクリレート類であることが望ましい。

【0015】 本発明の硬化性組成物において、(A) 成分100重量部に対して、(B) 成分を0.1～20重量部、および (C) 成分を0.1～20重量部を含有することが望ましい。上記課題を解決する本発明はさらに、(A) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0016】

【化12】



【0017】 [式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、aは0、1または2の整数である。]、並びに (C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物である。

【0018】 上記課題を解決する本発明はさらに、

(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、並びに (C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【0019】 上記課題を解決する本発明はさらに、

(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、並びに (C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする特徴とするポッティング材である。

【0020】 上記課題を解決する本発明はさらに、

(A) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、並びに (C) 空気中の酸素と反応すること

9

により重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材である。

【0021】上記課題を解決する本発明はさらに、

(A) 上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、並びに (C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態に基づき詳細に説明する。

【シリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)】本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) に、特定のケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させることなどにより得ることができる。

【0023】

【化13】



【0024】一般式 [III] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0025】また、Xは、ハイドライド基 (—H)、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基 (—CONH<sub>2</sub>)、酸アミド基、アミノオキシ基 (—O·NH<sub>2</sub>)、チオアルコキシ基、またはアミノ基 (—NH<sub>2</sub>) である。ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中のXにおけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0026】aは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>)

(6)

10

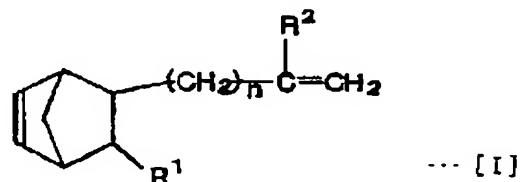
本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) は、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0027】このような炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0028】これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式 [I] または [I'] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0029】

【化14】

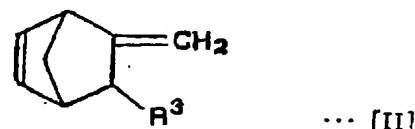


【0030】一般式 [I] において、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup> は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、R<sup>1</sup> の炭素原子数1～10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0031】R<sup>2</sup>水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である。R<sup>2</sup>の炭素原子数1～5のアルキル基の具体例としては、上記R<sup>1</sup>の具体例のうち、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。

【0032】

【化15】



【0033】一般式 [II] において、R<sup>3</sup>水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である。R<sup>3</sup>のアル

(7)

11

キル基の具体例としては、上記R<sup>1</sup> のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-2- プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1-メチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (2,3-ジメチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-エチル-3- ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-メチル-5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (3,4-ジメチル-4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (3-エチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネン、5- (2-メチル-6- ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2-ジメチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (5-エチル-5- ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (1,2,3-トリメチル-4- ペンテニル) -2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5- (2-プロペニル) -2- ノルボルネン、5- (3-ブテニル) -2- ノルボルネン、5- (4-ペンテニル) -2- ノルボルネン、5- (5-ヘキセニル) -2- ノルボルネン、5- (6-ヘプテニル) -2- ノルボルネン、5- (7-オクテニル) -2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】上記ノルボルネン化合物たとえば5-ビニル-2- ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2- ノルボルネン、5-ビニリデン-2- ノルボルネン、6-クロロメチル-5- イソプロペニル-2- ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-エチリデン-3- イソプロピリデン-5- ノルボルネン、2-プロペニル-2,2- ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0035】上記のような諸成分からなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比 (エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)

12

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィン (以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

【0036】このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) のヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g) である。

【0037】このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量に調整でき、耐圧縮永久歪みに優れるとともに、耐環境劣化性 (=耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) の135℃デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は、0.001~2 dl/g、好ましくは0.01~2 dl/g、より好ましくは0.05~1 dl/g、さらに好ましくは0.05~0.7 dl/g、特に好ましくは0.1~0.5 dl/g であることが望ましい。

【0038】この極限粘度  $[\eta]$  が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪みに優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 (Mw/Mn)

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) のGPCにより測定した分子量分布 (Mw/Mn) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

【0039】この分子量分布 (Mw/Mn) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A<sub>0</sub>) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、重合温度30~60℃、特に30~59℃、重合圧力4~12 kgf/cm<sup>2</sup>、特に5~8 kgf/cm<sup>2</sup>、2、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比 (非

(8)

13

共役ポリエン／エチレン) 0.01～0.2の条件で、エチレンと、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中で行なうのが好ましい。(H)  $VO(OR)_nX_{3-n}$  (式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、nは0または1～3の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または  $VX_4$  (Xはハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0040】上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式  $VO(OR)_aX_b$  または  $V(OR)_cX_d$  (式中、Rは炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

【0041】より具体的には、 $VOCl_3$ 、 $VO(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_2Cl$ 、 $VO(O-is-C_3H_7)Cl_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)Cl_2$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $VOBr_3$ 、 $VCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_3$ 、 $VCl_3 \cdot 2OC_6H_{12}OH$ などを例示することができる。

(I)  $R'_mAlX'_{3-m}$  ( $R'$  は炭化水素基であり、 $X'$  はハロゲン原子であり、 $m$ は1～3である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0042】上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^{10.5A1}$

( $OR^1$ )<sub>0.5</sub>などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化された

14

アルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0043】本発明において、上記化合物 (H) のうち、 $VOCl_3$  で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物 (I) のうち、 $Al(OC_2H_5)_2Cl$  /  $Al_2(OC_2H_5)_3Cl_3$  のブレンド物 (ブレンド比は1/5以上) を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出 (溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325) 後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム ( $A_0$ ) が得られるので好ましい。

【0044】また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒たとえば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

#### ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式 [IV] で表わされる。

【0045】

【化16】



【0046】一般式 [IV] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0047】また、Xは、ハイドライド基 ( $-H$ )、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基 ( $-CONH_2$ )、酸アミド基、アミノオキシ基 ( $-O \cdot NH_2$ )、チオアルコキシ基、またはアミノ基 ( $-NH_2$ ) である。ハロゲン基としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0048】アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0049】ケトキシメート基としては、例えば、アセ



(9)

15

トキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート、シクロヘキシルケトキシメート基などが挙げられる。アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0050】酸アミド基としては、例えば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。チオアルコキシ基としては、例えば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオベンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0051】アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。これらの中では、アルコキシ基、特に炭素原子数1~4のアルコキシ基が好ましい。上記一般式【IV】におけるaは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

【0052】上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン等のアシロキシシラン類；トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；アミノキシシラン、\*

16

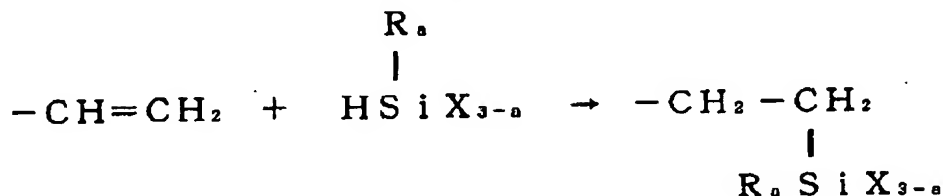
\* トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0053】上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A<sub>0</sub>）中の二重結合1モル当たり、0.01~5モル、好ましくは0.05~3モルとすることが好ましい。ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれるVIII族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物（エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A<sub>0</sub>）に対して、金属単位として0.1~10000ppm、より好ましくは1~1000ppm、特に好ましくは20~200ppmである。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は30~180℃、好ましくは60~150℃である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は10秒~10時間程度である。

【0054】なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A<sub>0</sub>）中の二重結合に、上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物のSiH基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）が得られる。

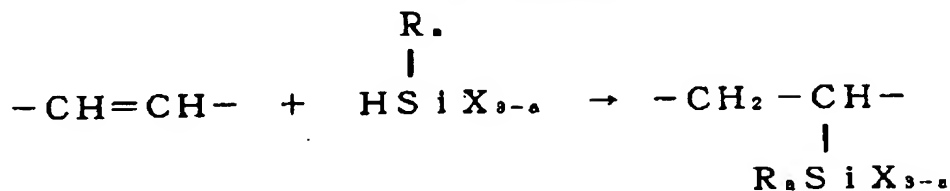
【0055】

【化17】



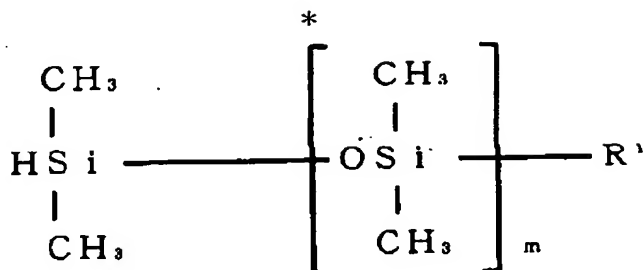
【0056】

※※【化18】



【0057】なお、上記一般式【IV】で表わされる加水 50 分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされ

る片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。



【0059】(式中、R<sup>1</sup>は、一般式[IV]におけるRと同様、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。また、mは5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。)本発明の硬化性組成物中の加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の含有率は10%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上がとくに好ましい。

【0060】本発明では、このような構造を有する加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いたことを主たる要因として、硬化速度および耐候性における優れた特性を發揮する。

[シランカップリング剤 (B)] 本発明に係る組成物中に必要に応じて添加される、(B) 成分であるシランカップリング剤は、被着体や基材と加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) の硬化物との接着強度を向上させるものである。シランカップリング剤は、ケイ素原子に加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下加水分解性ケイ素基という）及びそれ以外の官能基を有する化合物である。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2 個以上、特に 3 個以上が好ましい。

【0061】加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、1級、2級、3級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。これらの内、1級、2級、3級のアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等が好ましく、イソシアネート基、エポキシ基が特に好ましい。

**【0062】** シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)

\* 【0 0 5 8】  
【化1 9】

ル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -カルボキシエチルフェニルビス (2-メトキシエトキシ) シラン、N- $\beta$ - (カルボキシメチル) アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス (トリメトキシシリル) イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、ブロックイソシアネートシラン、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

【0063】本発明に用いるシランカップリング剤は、加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・

(11)

19

非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) 100部に  
対し、0.1~20部の範囲で使用されるのが好まし  
い。特に、0.5~10部の範囲で使用するのが好まし  
い。上記シランカップリング剤は1種類のみで使用して  
も良いし、2種類以上混合使用しても良い。本発明の組  
成物にはシランカップリング剤以外の接着性付与剤も用  
いることができる。

【0064】[酸化重合反応性物質および/または光重  
合性物質 (C)] 本発明の硬化性組成物においては、耐  
候接着性を高めるために、(C) 成分として空気中の酸  
素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中  
に有する化合物および/または光重合性物質を使用す  
る。これらは単独で用いても効果があり、併用してもよ  
い。上記の (C) 成分のうち、空気中の酸素と反応する  
ことにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化  
合物とは、つまり、酸化重合反応性物質を示す。

【0065】酸化重合反応性物質の具体例としては、不  
飽和高級脂肪酸とアルコールとのエステル化合物、1,  
2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C<sub>5</sub>~  
C<sub>8</sub>ジエンなどのジエン系重合体や共重合体、さらには  
該重合体や共重合体の各種変性物 (マレイン化変性体、  
ボイル油変性体など) などがある。酸化重合反応の反応  
性は反応温度、湿度、光、添加物などによって影響を受  
ける。従って、(C) 成分として空気中の酸素と反応す  
ることにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化  
合物を添加した場合、(C) 成分は光の照射によって、  
ガラスなどの被着体との接着面でさらに硬い被膜を形成  
し得るために、耐候接着性改良剤としてより強く作用す  
ると考えられる。しかし、初期の接着強度が低下するこ  
とはない。

【0066】(C) 成分として、不飽和高級脂肪酸とアル  
コールとのエステルを主成分とするエステル化合物を  
用いると、熱線反射ガラスなどの各種ガラスに対する耐  
候接着性が顕著に改善される。不飽和高級脂肪酸とアル  
コールとのエステルの不飽和高級脂肪酸成分は1分子中  
の炭素数が少なくとも10個有するものが好ましく、そ  
の不飽和基数およびカルボキシル基数は、それぞれ1個  
をこえて存在していてもよい。

【0067】上記の不飽和高級脂肪酸のエステル化合物  
の具体例を挙げると、オレイン酸、リノール酸、リノレ  
ン酸、エレオステアリン酸、リカン酸、リシノール酸、  
アラキドン酸などの高級不飽和脂肪酸と、メタノール、  
エタノールなどの1価アルコール、エチレングリコー  
ル、プロピレングリコールなどの2価アルコール、トリ  
メチロールプロパン、グリセリンなどの3価アルコー  
ル、ペンタエリスリトールなどの4価アルコール、ソル  
ビッドなどの6価アルコールや、ケイ素原子に結合した  
有機基を介して水酸基を有する有機ケイ素化合物などか  
ら選択されるアルコールとの縮合反応より得られるエス  
テル化合物がある。

20

【0068】前記酸化重合反応の反応性は、飽和脂肪酸  
基は不飽和脂肪酸基に比べて著しく小さく、不飽和脂肪  
酸基の内でも二重結合の数と共役性の大きさに比例し  
て、反応性が高くなることが知られている。従って、上  
記の不飽和高級脂肪酸のエステル化合物の内でも、ヨウ  
素価が100以上を示すエステル化合物が、反応性が高  
いために好ましい。

【0069】上記のヨウ素価が100以上を示す不飽和  
高級脂肪酸のエステル化合物は、先述のように不飽和高  
級脂肪酸とアルコールとを縮合反応して製造してもよい  
が、実際的には不飽和高級脂肪酸とグリセリンとのエス  
テルであるトリグリセリンエステルを主成分とする亜麻  
仁油、桐油、大豆油、アサ実油、イサノ油、ウルシ核  
油、エゴマ油、オイチシカ油、カヤ油、クルミ油、ケシ  
油、サクランボ種子油、ザクロ種子油、サフラワー油、  
タバコ種子油、トウハゼ核油、ゴム種子油、ヒマワリ種  
子油、ブドウ核油、ハウセンカ種子油、ミツバ種子油な  
どの乾性油が、安価で、簡便に入手できるためにより好  
ましい。

【0070】これらの乾性油には、炭素数が10以上の  
不飽和高級脂肪酸のエステル化合物、炭素数が10未満  
の不飽和脂肪酸のエステル化合物、飽和脂肪酸エステル  
化合物、アルコール類、不飽和脂肪酸、飽和脂肪酸など  
が存在することがあるが、炭素数が10以上の不飽和高  
級脂肪酸のエステル化合物が乾性油中100重量%存在  
することが最も好ましいが、少なくとも80重量%以上  
であることが好ましい。

【0071】先述したように、前記酸化重合反応の反応  
性は不飽和脂肪酸基の共役性の大きさに比例するため、  
上記の乾性油の中でも、エレオステアリン酸、リカン  
酸、プニカ酸、カヌルビン酸などの共役系不飽和高級脂  
肪酸のトリグリセリンエステルを主成分として有する乾  
性油は、酸化重合反応の反応性が高いために耐候接着性  
改善効果がより高く、最も好ましい。共役系不飽和高級  
脂肪酸のトリグリセリンエステルを主成分として有する  
乾性油の具体例としては、桐油、オイチシカ油、ザクロ  
種子油、ハウセンカ種子油などがある。

【0072】この空気中の酸素と反応することにより重  
合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物は単独で使  
用してもよいし、2種以上併用してもよい。上記の

(C) 成分のうち、光重合性物質とは、つまり、光を照  
射することによって分子内の二重結合が活性化すること  
により、重合反応を起こす不飽和基を有する化合物であ  
る。この種の物質には有機単量体、オリゴマー、樹脂あ  
るいはこれらを含有する組成物など種々のものが知られ  
ており、本発明では市販の任意の物質を使用することが  
できる。(C) 成分として光重合性物質を添加した場  
合、(C) 成分は光の照射によって、ガラスなどの被着  
体との接着面で硬い被膜を形成し得るために、耐候接着  
性改良剤として作用すると考えられる。しかし、初期の

(12)

21

接着強度が低下することはない。

【0073】この光重合系感光性樹脂中に含まれる光重合性不飽和基の代表例としては、ビニル基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルチオエーテル基、ビニルアミノ基、アセチレン性不飽和基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、シンナモイル基等を挙げることができるが、これらの中でもアクリロイル基またはメタクリロイル基が光開始効率が高いために、好ましい。

【0074】前記、アクリロイル基またはメタクリロイル基を感光基とする光重合系感光性樹脂の例としては、アクリルアミド誘導体、メタクリルアミド誘導体、(メタ)アクリレート等を挙げることができるが、これらの中でも(メタ)アクリレートが、種類が多く入手しやすい等の理由から、より好ましい。なお、本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを総称するものである。

【0075】前記、(メタ)アクリレートを主成分とする光重合性物質の感光基(不飽和基)の数が1つしかない単官能の場合には、光重合によって線状のポリマーを形成するに過ぎない。しかし、二つ以上の感光基(不飽和基)を有する多官能性(メタ)アクリレートの場合には、光重合と光架橋が同時に起こるために、網目構造のポリマー分子を形成し、接着界面により硬い被膜を形成し得るために、耐候接着性改善効果が高く、更に好ましい。

【0076】前記、多官能性(メタ)アクリレートの具体例としては、官能基を2個有するプロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、官能基を3個有するトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、官能基を4個以上有するペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。また、オリゴマーの具体例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、等の分子量10000以下のオリゴエステルを挙げることができる。1分子中のアクリル系又はメタクリル系不飽和基の数は、2個以上が好ましく、3個以上がさらに好ましい。前記不飽和アクリル系化合物の耐候接着性改善効果は官能基の数が多いほど大きい。

【0077】光重合物質としては、さらに、ポリ桂皮酸ビニル類、アジド化樹脂等を挙げることができる。上記ポリ桂皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光性基とする感光性樹脂として知られる、ポリビニルアルコールの桂皮酸エステル化合物の他、多くのポリ桂皮酸ビニル誘導体を挙げることができる。

【0078】また、上記アジド化樹脂としては、アジド基を感光性基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光基として加えたゴム感光液の

22

ほか、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。

【0079】光重合性物質は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。(C)成分の耐候接着性改善効果をより確実に、迅速に発揮させる必要がある場合には、さらに、光増感剤を添加すると効果がある。空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質は、本発明の組成物に用いた場合、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を含有してなる硬化性組成物の耐候接着性を大幅に改善することができる。しかも、(C)成分は硬化物性に悪影響を与えない。(C)成分の配合量は、(A)成分100部に対して0.1～20部が好ましいが、1～10部配合することがとくに好ましい。配合量が0.1部未満の場合には、耐候接着性の改善効果が十分でないことがあり、20部をこえるとシーリング材組成物の貯蔵安定性が低下することがある。

【0080】本発明の(A)成分と(C)成分を含有する硬化性組成物は酸素や光の作用により(C)成分が硬化し、(C)成分を含有しない硬化性組成物よりも基材に対しすぐれた接着性や耐候接着性を示す。この性質は組成物が(B)成分を含有しない場合でも発現する。しかしながら、(B)成分を併用することによりさらにすぐれた接着性や耐候接着性が発現するようになる。

【0081】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤が添加される。このような添加物の例としては、たとえば、シラノール縮合反応を促進する硬化触媒、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、可塑剤、充填剤、接着性向上剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過氧化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などがあげられる。

【0082】なお、可塑剤はエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエチレン共重合体ゴム(A<sub>0</sub>)に加水分解性シリル基を導入する際に、反応温度の調整、反応系の粘度調整などの目的で溶媒の代わりに用いても良い。このような添加物の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号の各明細書などに記載されている。本発明の硬化性組成物は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

(13)

23

【0083】また、本発明の硬化性組成物は、汎用無機ガラス（フロートガラス）などの各種ガラスに用いた場合、著しい耐候接着性改善効果を示すが、熱線反射ガラス用シーリング材組成物として使用した場合には、耐候接着性を改善する効果が特に顕著である。本発明の硬化性組成物に適用される熱線反射ガラスとは、ガラス表面に金属膜、金属窒化物膜、金属酸化物膜などを被覆することにより、特定の波長の光を反射または吸収するなどの光学的機能を備えたガラスを示す。

【0084】本発明の空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物の効果は、前述の各種添加剤が添加された場合も同様に認められる。すなわち、本発明の硬化性組成物が建築用弾性シーリング剤や複層ガラス用シーリング剤、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材などに用いられた場合、該化合物の添加により、それらシーリング剤の各種被着体に対する接着性と耐候接着性を改善することができる。

【0085】【ゴム組成物およびその用途】以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを（A）成分とする硬化性組成物を含めて、次のような硬化性組成物、すなわち、（A）下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0086】

【化20】



【0087】【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、aは0、1または2の整数である。】、並びに（C）空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および／または光重合性物質を含有することを特徴とする硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途において好適に用いられる硬化性組成物である。

【0088】この硬化性組成物においても、好ましくは、さらに（B）シランカップリング剤が添加される。電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

24

【0089】上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

【0090】上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッドIC等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0091】上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途がある。自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグニタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0092】船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0093】上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0094】さらに本発明に係る組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。すな

(14)

25

わち、本発明は、(A) 上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【0095】また、本発明は、(A) 上記一般式[II I]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする特徴とするポッティング材である。

【0096】本発明はさらに、(A) 上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材である。

【0097】本発明はさらに、(A) 上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および

(C) 空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物および/または光重合性物質を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

【0098】これらシーリング剤、ポッティング剤、コーティング剤および接着剤においても、用いられる硬化性組成物中には、好ましくは、さらに上記したような

(B) シランカップリング剤が添加される。

【0099】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、その硬化速度が速く、各種被着体に対する接着性と、各種ガラス基材、特に熱線反射ガラスに対する耐候接着性を著しく改善することができ、耐候性に優れたものとなる。また、本発明の硬化性組成物に各種添加剤が添加された場合には、複層ガラス用シーリング材やSSG工法用シーリング材などの、各種被着体に対する接着性と、ガラス基材に対する耐候接着性を必要とする弾性シーラントとして特に有用である。

【0100】

【実施例】つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0101】なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、分子量分布(Mw

26

/Mn) は、次のような方法で測定ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は $^{13}\text{C}$ -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布(Mw/Mn)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)で表わした。GPCには、カラムに東ソー(株)製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロロベンゼンを用いた。

【0102】

【製造例】[シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)の製造] 攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器(攪拌回転数=250rpm)を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを60リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水を700リットル、触媒としてVO(OEt)<sub>2</sub>Clを45ミリモル、Al(Et)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0103】以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)が均一な溶液状態で得られた。その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0104】上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)は、エチレン含量が68mol%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.2dl/gであり、ヨウ素価(IV)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが15であった。上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A<sub>0</sub>-1)100重量部に、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3重量部を加え、メチルジメトキシシラン1.5重量部を仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基(-Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>))2)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)101.5



(15)

27

重量部が得られた。

#### 【0105】

【実施例1～5】製造例で得られた重合体100部に對し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）90部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）30部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名EDS-D10A）100部、タルク（富士タルク工業（株）製、商品名タルクLMR）100部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  6部、本発明の（C）成分である空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物として桐油を6部、光重合性物質としてジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（東亜合成（株）製、商品名アロニックスM400）を3部、さらに、以下に示す接着性付与剤を表1に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0106】ここで、接着性付与剤として、本発明の（B）成分であるシランカップリング剤〔γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤A-187）および／またはγ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤Y-9030）〕を表1に示す部数加えたものを実施例1～3、接着性付与剤無添加のものを実施例4、加水分解性ケイ素基を含まない（シランカップリング剤以外の）接着性付与剤であるエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エピコート828）を4部添加したものを実施例5とした。

【0107】また、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスPS-32）10部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトSS）20部、硬化触媒（日東化成（株）製、商品名U-220）4部、カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名CB#30）2.5部をディスプレイカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより硬化剤を調整した。

【0108】試験用サンプルは、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス基材をH型に組み、上記の主剤と硬化剤を12：1の重量比で秤量して充分混練した後、配合物中の泡をスパチュラで押しつぶしながら充填し、オープン中で硬

28

化させた。養生条件はいずれも、 $23^\circ\text{C} \times 1\text{日} + 50^\circ\text{C} \times 5\text{日}$ である。H型引張試験用に用いた基材は、JIS A 5758-1992に準拠したフロートガラス（広苑社製：日本シーリング材工業会指定、寸法： $3 \times 5 \times 0.5\text{cm}$ ）、または、 $\text{TiO}_x$ を表面に熱融着させた熱線反射ガラス（セントラル硝子（株）製、商品名：KLS、寸法： $5 \times 5 \times 0.6\text{cm}$ ）、である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン（和光純薬製：特級）で洗浄し、清浄な綿布でふいた。

10 プライマーは塗布していない。

【0109】上記の方法で作製したH型引張試験用硬化物を、養生後に引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより各種被着体に対するノンプライマーでの接着性を評価した。引張接着性試験は、JIS A 5758-1992規定の引張接着性試験方法に従って、温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ の恒温室中、引張速度 $50\text{mm}/\text{min}$ の条件で、島津オートグラフAG-2000Aを用いて行った。表1中の凝集破壊（CF）・薄層破壊（TCF）・界面破壊（AF）の割合は、引張試験後の破断面を目で見て判断した割合である。結果を表1に示す。

【0110】また、実施例1～3につき、以下のようにして、硬化速度試験および耐候性試験を行なった。得られた結果を表7に示す。

#### （1）硬化速度試験

硬化性組成物をモールド（ $20 \times 80 \times 5\text{mm}$ ）に満たし、 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50\%$ の条件で、24時間養生した。

【0111】次いで、上記のようにして得られた硬化物を剥がし、硬化した部分の厚みを、スプリング力の弱いダイヤルゲージで $0.1\text{mm}$ 単位まで測定した。この測定した厚みが $1\text{mm}$ 以上である場合は○、 $1\text{mm}$ 未満である場合は×で、硬化速度の評価を表した。

#### （2）耐候性試験

JIS B-7753に従って、以下の条件により促進耐候性試験を行なった。サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル 120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度  $63^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、

槽内温度： $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

照射時間：1000時間

#### 【0112】

#### 【表1】

40

(16)

29

30

	接着性付与剤 (添加量)	被着体	最大荷重 時の伸び <sup>*1</sup>	破壊形態 (%) <sup>*2</sup>		
				CF	TCF	AF
実施例 1	A-187 (4 部)	フロートガラス	○	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0
実施例 2	Y-9030 (4 部)	フロートガラス	○	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0
実施例 3	A-187 (2 部) Y-9030 (4 部)	フロートガラス	○	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0
実施例 4	なし	フロートガラス	×	0	0	100
		熱線反射ガラス:KLS	×	0	0	100
実施例 5	エピコート 828 (4 部)	フロートガラス	△	0	0	100
		熱線反射ガラス:KLS	△	0	0	100

\*1 ○: 伸び 80%以上、△: 伸び 80%未満、×伸び 60%未満

\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

## 【0113】

【実施例 6～9 および比較例 1】製造例で得られた重合体 100 部に対し、パラフィン基プロセスオイル (出光興産 (株) 製、商品名ダイアナプロセス PS-32) 90 部、重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム (株) 製、商品名スノーライト SS) 30 部、膠質炭酸カルシウム (白石工業 (株) 製、商品名 EDS-D10A) 100 部、タルク (富士タルク工業 (株) 製、商品名タルク L MR) 100 部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  6 部、光安定剤 ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル (三新化学 (株) 製、商品名サンダント NBC) 3 部、[2, 2'-チオビス (4-tert-オクチルフェノール)]-n-ブチルアミンニッケル (ACC (株) 製、商品名 CYASORB UV-1084) 3 部、酸化防止剤 (チバガイギー (株) 製、商品名イルガノックス 1010) 1 部、紫外線吸収剤 (チバガイギー (株) 製、商品名チヌビン 327) 1 部、光安定剤 (三共 (株) 製、商品名サノール LS-770) 1 部、本発明の (B) 成分であるシランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー (株) 製、商品名シランカップリング剤 A-187) 2 部、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (日本ユニカー (株) 製、商品名シランカップリング剤 Y-9030) 4 部添加した。そして、本発明の (C) 成分である空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物として桐油、光重合性物質としてジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート (東亜合成 (株) 製、商品名アロニックス M400) を表 2 に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練し

て主剤とした。

【0114】また、パラフィン基プロセスオイル (出光興産 (株) 製、商品名ダイアナプロセス PS-32) 10 部、重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム (株) 製、商品名スノーライト SS) 20 部、硬化触媒 (日東化成 (株) 製、商品名 U-220) 4 部、カーボンブラック (三菱化学 (株) 製、商品名 CB#30) 2.5 部をデイスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所 (株) 製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数 10000 rpm で 10 分間攪拌する操作を 3 回行うことにより硬化剤を調整した。

【0115】H 型引張試験用サンプルは、養生条件が 23℃×7 日+50℃×7 日であること以外は上記と同じ方法にて作製した。上記の方法で作製した H 型引張試験用サンプルを、光源にサンシャインカーボンを用い、ブラックパネル温度を 63℃に設定したスガ試験機株式会社製サンシャイン・スーパーロングライフ・ウェザーメーター WEL-SUN-HC 中に H 型引張試験用サンプルを入れ、表 2 に示す時間、耐候性試験機 (SWOM) 内で曝露した後に取り出して引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより耐候接着性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0116】参考までに、上記の方法で作製した H 型引張試験用サンプルを用い、耐候性試験を行う前に引張接着性試験を行った結果を表 3 に示す。また、実施例 6～9 につき、実施例 1～3 と同様に、硬化速度試験および耐候性試験を行なった。得られた結果を表 7 に示す。

## 【0117】

【表 2】



(17)

31

32

	空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物 (添加量)	光重合性物質 (添加量)	被着体	SWOM曝露時間	最大荷重時の伸び <sup>*1</sup>	破壊形態 (%) <sup>*2</sup>		
						CF	TCF	AF
比較例 1	なし	なし	フロートガラス	3000	×	0	0	100
			熱線反射ガラス:KLS	500	×	100	0	0
実施例 6	なし	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	3000	×	50	50	0
			熱線反射ガラス:KLS	600	×	0	0	100
実施例 7	なし	アロニックス M400 (6 部)	熱線反射ガラス:KLS	500	○	100	0	0
実施例 8	桐油 (6 部)	なし	フロートガラス	3000	○	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	1000	○	100	0	0
実施例 9	桐油 (6 部)	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	3000	○	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	1000	○	100	0	0

\*1 ○: 伸び 80% 以上、△: 伸び 80% 未満、× 伸び 60% 未満

\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

【0118】

\* \* 【表 3】

	空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物 (添加量)	光重合性物質 (添加量)	被着体	最大荷重時の伸び <sup>*1</sup>	破壊形態 (%) <sup>*2</sup>		
					CF	TCF	AF
比較例 1	なし	なし	フロートガラス	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
実施例 6	なし	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0
実施例 7	なし	アロニックス M400 (6 部)	熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
実施例 8	桐油 (6 部)	なし	フロートガラス	○	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
実施例 9	桐油 (6 部)	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	○	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0

\*1 ○: 伸び 80% 以上、△: 伸び 80% 未満、× 伸び 60% 未満

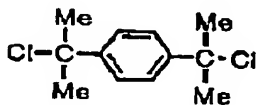
\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

【0119】

【参考製造例】500ml の耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）54ml およびトルエン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）126ml、p-DCC（下記化合物）1.16g（5.02mmol）を加えた。

【0120】

【化 21】



【0121】次にイソブチレンモノマー 56ml が入っ

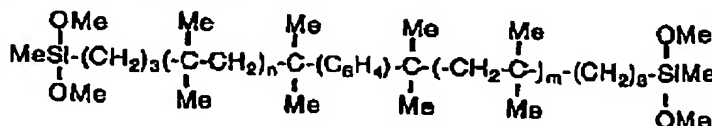
ているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を -70℃ のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 0.093g（1.0mmol）を加えた。次に、四塩化チタン 1.65ml（15.1mmol）加えて重合を開始した。反応時間 70 分後に、アリルトリメチルシラン 1.22g（10.8mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間 120 分後に、反応溶液を水 200ml で 4 回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

【0122】次いで、こうして得られたアリル末端イソ

(18)

33

ブチレンポリマー40gを、*n*-ヘプタン20mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1.5 [eq/ビニル基]、白金(ビニルシロキサン)錯体 $1 \times 10^{-4}$  [eq/ビニル基]を添加し、ヒドロシル化反応を行った。FT-IRにより反応追跡を行い、約4時間で $1640\text{ cm}^{-1}$ のオレフィン吸収が消失した。\*



【0125】こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、 $M_n$ 及び $M_w/M_n$ をGPC法により、また末端構造を $300\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ 分析により各構造に帰属するプロトン(開始剤由来のプロトン: 6.5~7.5 ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン: 0.0~0.1 ppm及びメトキシプロトン: 3.4~3.5)の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。 $^1\text{H-NMR}$ は、Varian Gemini 300 ( $300\text{ MHz for } ^1\text{H}$ )を用い、 $\text{CDCl}_3$ 中で測定した。

【0126】なお、FT-IRは島津製作所製IR-408、GPCは送液システムとしてWaters LC Module 1、カラムはShodex K-804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、 $M_n=11400$ 、 $M_w/M_n=1.23$ 、 $F_n$ (シリアル)=1.76であった。(数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリアル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数)。

【0127】

【参考例1~5】参考製造例で得られた重合体100部に対し、実施例1~5と同様に、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)90部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS)30部、膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名EDS-D10A)100部、タルク(富士タルク工業(株)製、商品名タルクLMR)100部、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 6部、本発明の(C)成分である空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物として桐油を6部、光重合性物質としてジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート(東亜合成(株)製、商品名アロニックスM400)を3部、さらに、以下に示す接着性付与剤を表4に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0128】ここで、接着性付与剤として、シランカップリング剤[γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名シランカップリング剤A-187)および/またはγ-イソシアネートブ

34

\*【0123】反応溶液を減圧濃縮することにより、下記に示すように、両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。(下記化合物)

【0124】

【化22】

ロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名シランカップリング剤Y-9030)]を表1に示す部数加えたものを参考例3~5、接着性付与剤無添加のものを参考例1、加水分解性ケイ素基を含まない(シランカップリング剤以外の)接着性付与剤であるエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製、商品名エビコート828)を4部添加したものを参考例2とした。

【0129】また、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32)10部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS)20部、硬化触媒(日東化成(株)製、商品名U-220)4部、カーボンブラック(三菱化学(株)製、商品名CB#30)2.5部をデイスパーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作を3回行うことにより硬化剤を調整した。

【0130】試験用サンプルは、JISA 5758-1992規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス基材をH型に組み、上記の主剤と硬化剤を12:1の重量比で秤量して充分混練した後、配合物中の泡をスパチュラで押しつぶしながら充填し、オープン中で硬化させた。養生条件はいずれも、 $23^\circ\text{C} \times 1\text{日} + 50^\circ\text{C} \times 5\text{日}$ である。H型引張試験用に用いた基材は、JISA 5758-1992に準拠したフロートガラス(広苑社製:日本シーリング材工業会指定、寸法:  $3 \times 5 \times 0.5\text{ cm}$ )、または、 $\text{TiO}_x$ を表面に熱融着させた熱線反射ガラス(セントラル硝子(株)製、商品名:KLS、寸法:  $5 \times 5 \times 0.6\text{ cm}$ )、である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン(和光純薬製:特級)で洗浄し、清浄な綿布でふいた。プライマーは塗布していない。

【0131】上記の方法で作製したH型引張試験用硬化物を、養生後に引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより各種被着体に対するノンプライマーでの接着性を評価した。引張接着性試験は、JISA 5758-1992規定の引張接着性試験方法に従って、温度 $23^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ の恒温室内、引張速度 $50\text{ mm/min}$ の条件で、島津オートグラフA

(19)

35

G-2000Aを用いて行った。表1中の凝集破壊(CF)・薄層破壊(TCF)・界面破壊(AF)の割合は、引張試験後の破断面を目で見て判断した割合である。結果を表4に示す。

【0132】また、参考例3～5につき、実施例1～3\*

	接着性付与剤 (添加量)	被着体	最大荷重 時の伸び <sup>1)</sup>	破壊形態(%) <sup>2)</sup>		
				CF	TCF	AF
参考例1	なし	フロートガラス	×	0	0	100
		熱線反射ガラス:KLS	×	0	0	100
参考例2	エピコート 828(4部)	フロートガラス	×	0	0	100
		熱線反射ガラス:KLS	×	0	0	100
参考例3	A-187(4部)	フロートガラス	○	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	○	100	0	0
参考例4	Y-9030(4部)	フロートガラス	△	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
参考例5	A-187(2部) Y-9030(4部)	フロートガラス	○	100	0	0
		熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0

\*1 ○: 伸び80%以上、△: 伸び80%未満、×伸び60%未満

\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

【0134】

【参考例6～10】参考製造例で得られた重合体100部に対し、実施例6～9および比較例1と同様に、パラ  
フィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32) 90部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS) 30部、  
20 膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名EDS-D10A) 100部、タルク(富士タルク工業(株)製、商品名タルクLMR) 100部、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>O 6部、  
光安定剤 ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル(三新化学(株)製、商品名サンダントNBC) 3部、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)]-n-ブチルアミンニッケル(A  
30 CCC(株)製、商品名CYASORB UV-1084) 3部、酸化防止剤(チバガイギー(株)製、商品名イルガノックス1010) 1部、紫外線吸収剤(チバガイギー(株)製、  
商品名チヌビン327) 1部、光安定剤(三共(株)製、商品名サノールLS-770) 1部、(B)成分であるシランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニ  
40 カー(株)製、商品名シランカップリング剤A-187) 2部、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名シランカップリン  
グ剤Y-9030) 4部添加した。そして、(C)成分である空気中の酸素と反応することにより重合をおこす不飽和基を分子中に有する化合物として桐油、光重合性  
物質としてジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート(東亞合成(株)製、商品名アロニックスM400)を表5に示す部数加え、三本ペイントロールで

36

\*と同様に、硬化速度試験および耐候性試験を行なった。得られた結果を表7に示す。

【0133】

【表4】

よく混練して主剤とした。

【0135】また、パラフィン基プロセスオイル(出光興産(株)製、商品名ダイアナプロセスPS-32) 10部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム(株)製、商品名スノーライトSS) 20部、硬化触媒(日東化成(株)製、商品名U-220) 4部、カーボンブラック(三菱化学(株)製、商品名CB#30) 2.5部をデ  
イスボーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所(株)製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数10000rpmで10分間攪拌する操作  
を3回行うことにより硬化剤を調整した。

【0136】H型引張試験用サンプルは、養生条件が23℃×7日+50℃×7日であること以外は上記と同じ方法にて作製した。上記の方法で作製したH型引張試験用サンプルを、光源にサンシャインカーボンを用い、ブラックパネル温度を63℃に設定したスガ試験機株式会社製サンシャイン・スーパーロングライフ・ウェザーメーターWEL-SUN-HC中にH型引張試験用サンプルを入れ、表5に示す時間、耐候性試験機(SWOM)内で曝露した後に取り出して引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより耐候接着性を評価した。結果を表5に示す。

【0137】参考までに、上記の方法で作製したH型引張試験用サンプルを用い、耐候性試験を行う前に引張接着性試験を行った結果を表6に示す。また、参考例7～10につき、実施例1～3と同様に、硬化速度試験および耐候性試験を行なった。得られた結果を表7に示す。

【0138】

【表5】

(20)

37

38

	空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物 (添加量)	光重合性物質 (添加量)	被着体	SWOW 曝露 時間	最大荷重 時の伸び <sup>*1</sup>	破壊形態 (%) <sup>*2</sup>		
						CF	TCF	AF
参考例 6	なし	なし	フロートガラス	3000	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	500	△	0	0	100
参考例 7	なし	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	3000	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	600	△	70	0	30
参考例 8	なし	アロニックス M400 (6 部)	熱線反射ガラス:KLS	500	×	50	0	50
参考例 9	桐油 (6 部)	なし	フロートガラス	3000	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	1000	△	100	0	0
参考例 10	桐油 (6 部)	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	3000	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	1000	△	100	0	0

\*1 ○: 伸び 80% 以上、△: 伸び 80% 未満、× 伸び 60% 未満

\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

【0139】

\* \* 【表 6】

	空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物 (添加量)	光重合性物質 (添加量)	被着体	最大荷重 時の伸び <sup>*1</sup>	破壊形態 (%) <sup>*2</sup>		
					CF	TCF	AF
参考例 6	なし	なし	フロートガラス	△	97	3	0
			熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
参考例 7	なし	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	△	98	2	0
			熱線反射ガラス:KLS	×	98	2	0
参考例 8	なし	アロニックス M400 (6 部)	熱線反射ガラス:KLS	×	100	0	0
参考例 9	桐油 (6 部)	なし	フロートガラス	△	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	△	100	0	0
参考例 10	桐油 (6 部)	アロニックス M400 (3 部)	フロートガラス	×	100	0	0
			熱線反射ガラス:KLS	×	100	0	0

\*1 ○: 伸び 80% 以上、△: 伸び 80% 未満、× 伸び 60% 未満

\*2 CF: 凝集破壊、TCF: 薄層破壊、AF: 界面破壊

【0140】

【表 7】

(21)

39

40

	硬化速度'	耐候性
実施例 1	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 2	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 3	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 6	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 7	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 8	○	亀裂および溶解部分なし
実施例 9	○	亀裂および溶解部分なし
参考例 3	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 4	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 5	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 7	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 8	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 9	×	亀裂又は溶解部分あり
参考例 10	×	亀裂又は溶解部分あり

\* ○ : 十分使用可能、△ : タックが残る、× : 未硬化

フロントページの続き

20

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 8 K 5/10  
5/101  
5/541  
5/5435  
5/544  
C 0 8 L 91/00  
C 0 9 D 4/06  
183/04  
C 0 9 J 4/06  
183/04  
C 0 9 K 3/10

C 0 8 K 5/10  
5/101  
5/541  
5/5435  
5/544  
C 0 8 L 91/00  
C 0 9 D 4/06  
183/04  
C 0 9 J 4/06  
183/04  
C 0 9 K 3/10

4 J 1 0 0

G  
Z

(72) 発明者 菊 地 義 治  
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 有 野 恭 巨  
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 永 井 三津子  
千葉県市原市千種海岸 3 番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 坂 口 博 英  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 菅 原 正 紀  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 岸 正 夫  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 上 野 薫  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 阿 部 孝 司  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内  
(72) 発明者 関 根 道 夫  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

40

(22)

F ターム(参考) 4C081 AC04 AC09 BB02 BB04 CA121  
CA271 CA272 DA01 DC03  
EA05  
4H017 AA03 AA31 AB07 AB16 AB17  
AC01 AC05 AD03 AD05 AD06  
AE03 AE04 AE05  
4J002 AE052 BB201 EH077 EX066  
EX076 GC00 GJ01 GJ02  
GL00 GN00 GQ00 GQ01 GT00  
4J038 CB141 DL031 FA022 FA042  
FA062 FA092 FA122 FA202  
GA01 GA02 GA03 GA07 GA09  
GA11 GA12 GA13 GA15 JA37  
JA56 JA59 JB18 JC36 KA03  
NA03 NA24 NA27 PA17 PA19  
PB01 PB02 PB05 PB07 PB09  
PC03  
4J040 DA151 EK031 FA022 FA042  
FA062 FA082 FA102 FA132  
GA01 GA03 GA05 GA07 GA11  
GA14 GA20 GA22 GA24 HB25  
HB31 KA16 KA25 KA26 LA02  
LA06 LA07 LA08 MA02 MA04  
MA05 MA06 MA10 NA02 NA05  
NA12 NA14 NA15 NA16 NA19  
PA30 PA32  
4J100 AA02P AA03Q AA04Q AA16Q  
AA19Q AS15R AU21R BA71H  
BA77H BA78H CA05 CA31  
HA61 JA03 JA43 JA50 JA57